

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C01B 33/12</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/08168 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01946 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. November 1990 (14.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 38 730.5 23. November 1989 (23.11.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HACHGENEL, Johannes, W. [DE/DE]; Hospitalstraße 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). NOVOTNY, Rudolf [DE/DE]; Am Rittersberg 14, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). DOLHAINE, Hans [DE/DE]; Mercatorstraße 15, D-4000 Düsseldorf 11 (DE). CHRISTOPHLIEMK, Peter [DE/DE]; Rudolf-Breit-scheid-Straße 61, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING REACTIVE SILICON DIOXIDE PHASES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON REAKTIVEN SILIZIUMDIOXID-PHASEN (57) Abstract <p>The invention relates to a process for producing reactive silicon dioxide phases in which quartz sand is mixed with an alkaline metal compound or its aqueous solution where the alkaline metal compound is selected from the group of compounds which are converted into the corresponding alkaline metal oxide on heating, the mol ratio of SiO₂ to the alkaline metal oxide is between 1:0.0025 and 1:0.1 and this mixture is heated to a temperature of between 1100 and 1700 °C.</p>(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Quarzsand mit einer Alkalimetallverbindung oder deren wässriger Lösung vermischt, wobei die Alkalimetallverbindung aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt wird, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen, daß das Molverhältnis von SiO₂ zu Alkalimetalloxid zwischen 1:0,0025 und 1:0,1 beträgt und daß man dieses Gemisch auf eine Temperatur zwischen 1100 °C und 1700 °C erhitzt.</p></p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Sowjet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen aus Quarzsand. Die reaktiven Phasen bestehen dabei aus Cristobalit, Tridymit, amorphem Siliziumdioxid und Alkalimetallsilikat und zeichnen sich durch einen geringen Anteil an Quarz aus.

Bei Normaldruck sind drei kristalline Modifikationen des Siliziumdioxids bekannt. Es handelt sich dabei um den Quarz, den Tridymit und den Cristobalit. Quarz ist die bis 870 °C stabile Phase, danach der Tridymit, welcher oberhalb von 1470 °C in den Cristobalit übergeht (Holleman-Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 81. - 90. Auflage, Verlag De Gruyter, Berlin 1976, Seite 545). Die Umwandlung innerhalb dieser Modifikationen ist nur über Bindungsbruch und Bildung neuer Si-O-Si-Bindungen möglich.

Tridymit und Cristobalit besitzen eine offenere Struktur als der Quarz, was sich auch in den unterschiedlichen Dichten ($2,65 \text{ g/cm}^3$ für Quarz, ca. $2,3 \text{ g/cm}^3$ für Tridymit und Cristobalit) und in der erhöhten Reaktivität, z.B. für die hydrothermale Herstellung von Natrium-Polysilikaten, zeigt.

Ziel verschiedener Arbeiten ist die Herstellung von Cristobalit, der wegen seiner weißen Farbe und zur Steuerung des Ausdehnungskoeffizienten vor allem als Roh- und Füllstoff beispielsweise bei keramischen Produkten aber auch zur Herstellung von Farben eingesetzt wird.

Cristobalit wird durch Umwandlung von Quarzsanden im Drehrohrföfen bei Temperaturen von ca. 1500 °C unter Alkalizusatz hergestellt (Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 21 (1982), Seite 442).

EP-A-0283933 beschreibt die Herstellung von Cristobalit aus amorphem Siliziumdioxid mit einer bestimmten spezifischen Oberfläche bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1300 °C. Das amorphe Siliziumdioxid muß dazu hergestellt werden und zeichnet sich bereits durch eine erhöhte Reaktivität aus. Als Katalysator für diese Reaktion werden Alkalimetallverbindungen, die Lithium, Natrium oder Kalium enthalten, vorgeschlagen. Diese Verbindungen werden in sehr kleinen Mengen eingesetzt, da sie anschließend aus dem Cristobalit durch Behandlung bei Temperaturen über 1300 °C wieder entfernt werden müssen. Das gesamte Verfahren zeichnet sich durch sehr lange Reaktionszeiten aus.

Die Phasenumwandlung von Quarz zu Cristobalit ohne Katalysatorzusatz wurde in vielen Arbeiten untersucht. Schneider et al (Materials Science Forum, 7, (1986) Seite 91 ff) beschreiben eine solche Phasenumwandlung, die mehrere Stunden bis Tage benötigt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden sehr stark durch die Kristallinität des Quarzes und durch den Anteil an Verunreinigungen bestimmt. Die Untersuchungen zeigen eindeutig, daß die Umwandlung über amorphe Zwischenphasen abläuft. Ibrahim et al (La Ceramica, (1985) Seite 19 ff) beschreiben die Reaktion von Quarz mit aktivierten Silikaten im Temperaturbereich von 1350 °C und 1500 °C. Danach bilden sich innerhalb von drei Tagen Gemische von Tridymit und Cristobalit.

In der Literatur besteht keine Einigkeit darüber, ob Tridymit überhaupt ohne Verunreinigungen stabil ist. Größere Mengen an Begleitelementen (Alkalimetalle, Aluminium) begünstigen die Ausbildung von Tridymit, der häufig viele Baufehler im Kristallgerüst besitzt. Nach Novakovic et al (InterCeram, (1986) Seite 29-30) verläuft die Umwandlung zu Tridymit (1350 °C, 114 Stunden, Li-Katalyse) zuerst über Cristobalit, der sich in einem zweiten Schritt zu Tridymit umwandelt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aus Quarzsand reaktive Siliziumdioxid-Phasen bereitzustellen, die sich durch einen sehr geringen Quarz-Anteil auszeichnen. Die Reaktionstemperaturen und vor allem die Reaktionszeiten sollten dabei geringer bzw. kürzer sein als die von bekannten Verfahren.

Erfindungsgemäß gelöst wurde die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Quarzsand mit einer Alkalimetallverbindung oder deren wäßriger Lösung vermischt, wobei die Alkalimetallverbindung aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt wird, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen, daß das Molverhältnis von SiO_2 zu Alkalimetalloxid zwischen 1 : 0,0025 und 1 : 0,1 beträgt und daß man dieses Gemisch auf eine Temperatur zwischen 1100 °C und 1700 °C erhitzt.

Wenn hier und auch nachfolgend von einem Molverhältnis von SiO_2 zu Alkalimetalloxid die Rede ist, so wird darunter das Molverhältnis des im Quarzsand enthaltenen Siliciumdioxids zum Alkalimetalloxid, bezogen auf die jeweils eingesetzte Alkalimetallverbindung, verstanden.

Die gemäß diesem Verfahren erhaltenen reaktiven Siliziumdioxid-Phasen bestehen aus Cristobalit, Tridymit, amorphem Siliziumdioxid und Alkalimetallsilikat und zeichnen sich durch einen geringen Anteil von Quarz aus, wie durch Röntgenbeugungs-Analysen ermittelt wurde.

Die Reaktionszeiten sinken mit steigender Reaktionstemperatur und verkürzen sich insbesondere ab 1300 °C. Bei 1400 °C und einem Katalysatorzusatz von 5 Gew.-% Natriumhydroxid, entsprechend einem Molverhältnis von Siliziumdioxid zu Alkalimetalloxid von 1 : 0,0375, war nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten im Reaktionsprodukt dieses Beispiels kein Quarz-Restanteil mehr nachweisbar.

Die Reaktionstemperaturen können noch weiter erhöht werden, wodurch die Reaktionszeit, bezogen auf einen bestimmten Katalysator, weiter verkürzt werden kann. Eine Senkung der Temperatur auf 1200 °C führt zu einem Anstieg der Restanteile an Quarz.

Der Restanteil an Quarz verändert sich bei Variation des Anteils an Katalysator. Beispielsweise steigt bei einer Reaktionszeit von 60 Minuten und bei Verwendung von Natriumhydroxid als Katalysator der Restanteil an Quarz von 0 Gew.-% (Siliziumdioxid : Natriumoxid = 1 : 0,0375) auf 2 Gew.-% (Siliziumdioxid : Natriumoxid = 1 : 0,0038). Bei Einsatz von Kaliumhydroxid werden bei niedrigeren Reaktionstemperaturen noch geringere Quarz-Restanteile gefunden (vgl. Tabelle 1).

Als besonders bevorzugt zur Durchführung der Reaktion haben sich Molverhältnisse von Siliziumdioxid zu Alkalimetalloxid von 1 : 0,0035 bis 1 : 0,05 erwiesen, was beispielsweise einem Zusatz von 0,45 Gew.-% bis 6,45 Gew.-% im Falle von Natriumhydroxid ent-

spricht. Übertragen auf den Zusatz von Kaliumhydroxid entspricht dies 0,63 Gew.-% bis 9,0 Gew.-%.

Als Katalysatoren können erfindungsgemäß Alkalimetallverbindungen eingesetzt werden, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen. Es sind dies insbesondere Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, sowie die Carbonate, Nitrate, Nitrite, Sulfate, Sulfite, Oxalate oder Formiate dieser Alkalimetalle.

Eine besonders gleichmäßige Verteilung des Katalysators über den Quarzsand wird dadurch erzielt, daß man eine 5 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Lösung oder Aufschlämmung der Alkalimetallverbindung auf den Quarzsand aufbringt. Besonders geeignete Konzentrationen dieser Lösungen liegen zwischen 15 und 25 Gew.-%.

Der Quarzsand wird, wie in den Beispielen näher ausgeführt, mit der entsprechenden Menge einer Alkalimetallverbindung oder deren wäßrigen Lösung gemischt und über eine definierte Zeit in einem Muffelofen, Drehrohrföfen oder Schachtoföfen getempert. Die Verwendung von Drehrohrföfen empfiehlt sich vor allem für die Durchführung des Verfahrens in größerem Maßstab.

Wie die Beispiele zeigen (Tabelle 1), nehmen die Restanteile an Quarz mit steigender Temperatur bezogen auf eine bestimmte Reaktionszeit ab. Dabei steigt die Wirksamkeit des Alkalimetallkatalysators in der Reihe Lithium-, Natrium-, Kaliumoxid an.

In Beispiel 1 (a-c) wurden die Proben bei einer Temperatur von 1400 °C getempert. Bei einem Zusatz von 0,5 Gew.-% Natriumhydroxid in Form einer wäßrigen Lösung ist bereits nach 15 Minuten 90 % des Quarzes abreagiert. Bei einer Katalysatormenge von 5 Gew.-% Natriumhydroxid ist nach 30 Minuten kein Quarz mehr in den Proben zu

finden. Bei 0,5 Gew.-% Natriumhydroxid-Zugabe ist innerhalb einer Stunde die Reaktion vollständig.

Bei einer Temperatur von 1300 °C (Beispiel 2a-c) verläuft die Reaktion langsamer, aber auch dann sind bei einer Katalysatormenge von 5 Gew.-% innerhalb einer halben Stunde 97 % des Quarzes abreagiert.

Bei einem Zusatz von 1 Gew.-% Natriumhydroxid sind nach 3 Stunden nur noch Spuren an Quarz im Reaktionsgemisch nachzuweisen.

Eine Reaktionstemperatur von 1200 °C (Beispiel 3a-c) führt innerhalb von 3 Stunden noch nicht zu einer vollständigen Umwandlung des Quarzes in reaktive Phasen, doch werden hier auch Umsätze von über 80 % erreicht.

Eine Reaktionstemperatur von mindestens 1300 °C, d.h. im Bereich von 1300 bis 1700 °C, ist daher besonders bevorzugt. Im Sinne der Erfindung ist es ferner bevorzugt, daß man das Verfahren bei Reaktionszeiten von 10 bis 180 Minuten, insbesondere von weniger als 60 Minuten - d.h. bei Reaktionszeiten im Bereich von 10 bis zu 60 Minuten - durchführt.

Beispiel 4 (a-c) zeigt die besonders hohe katalytische Aktivität von Kalium-Salzen. Schon durch die Zugabe von 0,7 Gew.-% Kaliumhydroxid in Form einer wäßrigen Lösung (entsprechend einem molaren Verhältnis von Siliziumdioxid : Kaliumoxid = 1 : 0,00375) werden bei einer Temperatur von 1300 °C höhere Umsätze im Vergleich zu Zusätzen von 5 Gew.-% Natriumhydroxid erreicht.

Bei der Zugabe von festem Natriumcarbonat zu dem Quarzsand wird ein nicht so hoher Grad der Phasenumwandlung erreicht, wie bei der Zugabe von wäßriger Natriumhydroxid-Lösung, der Trend ist jedoch der-

selbe (Beispiel 5). Die Ursache hierfür ist in der nicht so gleichmäßigen Verteilung des Katalysators über den Quarzsand, verglichen mit der Verwendung von Lösungen der Alkalimetallverbindungen zu sehen.

Beispiel 6 gibt die Ergebnisse der durch Natriumsulfat-Zusatz - in wäßriger Lösung - katalysierten Reaktion wieder. Beispiel 7 zeigt die Resultate der durch Lithiumhydroxid - gleichfalls in wäßriger Lösung - katalysierten Reaktion.

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (Differential Scanning Calorimetry, "DSC") kann der Restquarz-Gehalt der Proben bestimmt werden. Durch Röntgenbeugungs-Analyse ("RBA") und DSC können die Anteile der Reaktionsprodukte in den einzelnen Proben abgeschätzt werden. Dabei zeigt sich, daß in einem ersten Reaktionsschritt Cristobalit gebildet wird, obwohl alle Reaktionen unterhalb der thermodynamischen Stabilitätstemperatur für Cristobalit durchgeführt wurden. Erst bei längeren Reaktionszeiten und bevorzugt bei hohen Katalysatormengen bildet sich in einem zweiten Reaktionsschritt Tridymit. Die Tabelle 2 gibt in groben Werten das Verhältnis von Cristobalit zu Tridymit wieder. Hierbei wird kein Unterschied zwischen den Natrium- und Kalium-katalysierten Reaktionen beobachtet.

Bei der Addition der Anteile der Reaktionskomponenten mit Hilfe der DSC erkennt man, daß bei mittleren Reaktionsgraden (Quarzsatz von ca. 60 %) erhebliche Anteile an amorphen Phasen in den Proben vorhanden sind, z.B. 40 % in Beispiel 2c nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten. Diese amorphen Phasen bestehen aus Alkalimetallsilikaten und amorphem Siliziumdioxid. Die Anteile an Alkalimetallsilikat sind auf die an der Reaktion beteiligten Alkalimetallverbindungen zurückzuführen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren verdeutlichen ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiele:

Der zur Reaktion gebrachte Quarzsand enthielt > 99,9 % Siliziumdioxid und war natürlichen Ursprungs. Für die Reaktionen, die mit Lösungen der Alkalimetallverbindungen durchgeführt wurden, wurde die jeweilige Alkalimetallverbindung in gerade soviel Wasser gelöst, daß der Quarzsand mit der Lösung bedeckt war. Danach wurde langsam getrocknet und der trockene Sand kräftig gemischt. Bei Reaktionen bei denen die Alkalimetallverbindung nicht in wäßriger Lösung dem Quarzsand beigemischt wurde, wurden die beiden festen Komponenten vor der Reaktion innig miteinander vermengt und über einen Zeitraum zwischen 10 und 180 Minuten, vorzugsweise weniger als 60 Minuten, erhitzt. Als Reaktionsgefäß diente ein glasierter Aluminiumoxid-Tiegel.

Temperaturen und Reaktionszeiten für die einzelnen Beispiele sind aus der nachstehenden Tabelle 1 ersichtlich. Neben dem Gew.-Anteil an Alkalimetallverbindung ist in Tabelle 1 außerdem das Molverhältnis von SiO_2 zu Alkalimetalloxid angegeben.

Tabelle 1:

Bsp. Nr.	Temp. (°C)	Katalysator- Zusatz, Gew.-% (SiO ₂ :Alkalimetall- oxid)	Restanteile an Quarz (in Gew.-%) nach Reaktionszeit		
			15 min	30 min	60 min
1a	1400	0,5% NaOH (1:0,0038)	10	5	2
1b	1400	1 % NaOH (1:0,0077)	3	2	0
1c	1400	5 % NaOH (1:0,0375)	3	0	0
			30 min	60 min	180 min
2a	1300	0,5% NaOH (1:0,0038)	55	22	1
2b	1300	1 % NaOH (1:0,0077)	37	7	1
2c	1300	5 % NaOH (1:0,0375)	14	3	0
3a	1200	0,5% NaOH (1:0,0038)	> 50	> 30	16
3b	1200	1 % NaOH (1:0,0077)	> 50	29	15
3c	1200	5 % NaOH (1:0,0375)	> 50	15	8
4a	1300	0,7% KOH (1:0,0038)	7	2	0
4b	1300	1,4% KOH (1:0,0077)	5	2	0
4c	1300	7 % KOH (1:0,0375)	3	0	0
5	1300	6,6% Na ₂ CO ₃ (1:0,0375)	23	16	1
6	1300	8,9% Na ₂ SO ₄ (1:0,0375)	24	10	1
7	1300	0,6% LiOH (1:0,0077)	50	12	3

Tabelle 2:

Verhältnis Cristobalit : Tridymit bei getemperten Quarzsanden (Abschätzung aus RBA-Diagrammen)

Beispiel Nr.*	Reaktionszeit (min)	Verhältnis Cristobalit : Tridymit
1a	15 - 60	nur Cristobalit
1b	15	nur Cristobalit
1b	30	10 : 1
1b	60	5 : 1
1c	15	5 : 1
1c	30	1 : 1
1c	60	1 : 3
2a	60	nur Cristobalit
2a	180	10 : 1
2b	30	10 : 1
2b	60	5 : 1
2b	180	3 : 1
2c	30	5 : 1
2c	60	1 : 1
2c	180	1 : 10

* Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von reaktiven Siliziumdioxid-Phasen, dadurch gekennzeichnet, daß man Quarzsand mit einer Alkalimetallverbindung oder deren wäßriger Lösung vermischt, wobei die Alkalimetallverbindung aus der Gruppe von Verbindungen ausgewählt wird, die beim Erhitzen in die entsprechenden Alkalimetalloxide übergehen, daß das Molverhältnis von SiO_2 zu Alkalimetalloxid zwischen 1 : 0,0025 und 1 : 0,1 beträgt und daß man dieses Gemisch auf eine Temperatur zwischen 1100 °C und 1700 °C erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Siliziumdioxid-Phasen aus Cristobalit, Tridymit, amorphem Siliziumdioxid und Alkalimetallsilikat bestehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetallverbindungen insbesondere aus der Gruppe Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, sowie der Carbonate, Nitrate, Nitrite, Sulfate, Sulfite, Oxalate oder Formiate dieser Alkalimetalle ausgewählt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von SiO_2 zu Alkalimetalloxid zwischen 1 : 0,0035 und 1 : 0,05 beträgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch auf eine Temperatur von mindestens 1300 °C erhitzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszeit 10 bis 180 Minuten, vorzugsweise weniger als 60 Minuten, beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT


International Application No. PCT/EP 90/01946

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> Int.Cl.⁵ C 01 B 33/12 </div>														
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">Minimum Documentation Searched †</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 30%;">Classification System</th> <th style="width: 70%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px; vertical-align: top;">Int.Cl.⁵</td> <td style="vertical-align: top;">C 01 B 33/00</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 5px;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ‡ </div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ⁵	C 01 B 33/00								
Classification System	Classification Symbols													
Int.Cl. ⁵	C 01 B 33/00													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT † <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, †† with indication, where appropriate, of the relevant passages ‡‡</th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. ‡‡</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"> DE, A, 1717157 (QUARZWERKE GmbH) 18 June 1970 see claim; example <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">--</div> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;"> Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th revised and enlarged edition, Volume 21, "Schwefel bis Sprengstoffe", 1982, publisher Chemie, (Weinheim, DE), see page 442 (cited in the application) <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">--</div> </td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;"> Interacram, No. 5, 1986, (Freiburg, DE), R. Novakovic et al.: "Kinetics and mechanism of Quartz-tridymite transformation", see pages 29-30 (cited in the application) <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-----</div> </td> <td></td> </tr> </table>			Category *	Citation of Document, †† with indication, where appropriate, of the relevant passages ‡‡	Relevant to Claim No. ‡‡	X	DE, A, 1717157 (QUARZWERKE GmbH) 18 June 1970 see claim; example <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">--</div>	1-6	A	Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th revised and enlarged edition, Volume 21, "Schwefel bis Sprengstoffe", 1982, publisher Chemie, (Weinheim, DE), see page 442 (cited in the application) <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">--</div>		A	Interacram, No. 5, 1986, (Freiburg, DE), R. Novakovic et al.: "Kinetics and mechanism of Quartz-tridymite transformation", see pages 29-30 (cited in the application) <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-----</div>	
Category *	Citation of Document, †† with indication, where appropriate, of the relevant passages ‡‡	Relevant to Claim No. ‡‡												
X	DE, A, 1717157 (QUARZWERKE GmbH) 18 June 1970 see claim; example <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">--</div>	1-6												
A	Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th revised and enlarged edition, Volume 21, "Schwefel bis Sprengstoffe", 1982, publisher Chemie, (Weinheim, DE), see page 442 (cited in the application) <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">--</div>													
A	Interacram, No. 5, 1986, (Freiburg, DE), R. Novakovic et al.: "Kinetics and mechanism of Quartz-tridymite transformation", see pages 29-30 (cited in the application) <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-----</div>													
<div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: 0.8em;"> <div style="width: 45%;"> * Special categories of cited documents: †† "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </div> <div style="width: 45%;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family </div> </div>														
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search 26 February 1991 (26.02.91) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report 21 March 1991 (21.03.91) </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority European Patent Office </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search 26 February 1991 (26.02.91)	Date of Mailing of this International Search Report 21 March 1991 (21.03.91)	International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer								
Date of the Actual Completion of the International Search 26 February 1991 (26.02.91)	Date of Mailing of this International Search Report 21 March 1991 (21.03.91)													
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer													

SA 41590

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/03/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 1717157	18-06-70	None	

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. 5 C 01 B 33/12		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. 5	C 01 B 33/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
X	DE, A, 1717157 (QUARZWERKE GmbH) 18. Juni 1970 siehe Anspruch; Beispiel --	1-6
A	Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 21, "Schwefel bis Sprengstoffe", 1982, Verlag Chemie, (Weinheim, DE), siehe Seite 442 (in der Anmeldung erwähnt) --	
A	Interceram, no. 5, 1986, (Freiburg, DE), R. Novaković et al.: "Kinetics and mechanism of Quartz-tridymite ./.	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. Februar 1991		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21. 03. 91
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten miss T. MORTENSEN 

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsatz von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	<p>transformation", siehe Seiten 29-30 (in der Anmeldung erwähnt)</p> <p>-----</p>	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001946

SA 41590

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 15/03/91

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 1717157	18-06-70	Keine	

EPO FORM P0213

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82